

541, 514

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

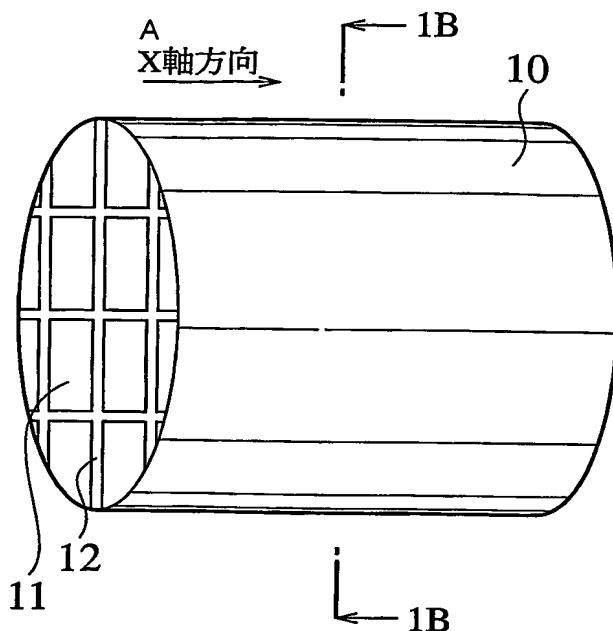
(10) 国際公開番号
WO 2004/063123 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 37/00, B01D 39/20, 46/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000082
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-002075 2003 年 1 月 8 日 (08.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榊川 直 (MA-SUKAWA, Naoshi) [JP/JP]. 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP].
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



A...X-AXIS DIRECTION

(57) Abstract: A honeycomb structure, comprising a plurality of honeycomb segments partitioned by partition walls and having a plurality of flow holes passed therethrough in one axial direction and joining layers positioned between the adjacent honeycomb segments and joining the plurality of honeycomb segments. The joining layers are formed of a joining material including oxide fibers meeting the requirement of the following relational expression. $0.5 \leq L \times (W/D)/100 \leq 8$ Where, L (μm) is the averaged fiber length of the oxide fibers D (g/cm^3) is the specific gravity of the oxide fibers W (w.%) is the mass percentage content of the oxygen fibers to all joining material

(57) 要約: 隔壁により仕切られた、一軸方向に貫通する複数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントと、隣接しあう各ハニカムセグメント間に存在し、複数のハニカムセグメントを接合する接合層を有するハニカム構造体である。この接合層は、以下の関係式を満たす酸化物繊維を含む接合材を用いて形成されている。 $0.5 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 8$ ここで、 L (μm) は、酸化物繊維の平均繊維長、 D (g/cm^3) は、酸化物繊維の比重、 W (質量%) は、酸化物繊維

の全接合材に対する質量含有率。

WO 2004/063123 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ハニカム構造体

技術分野

本発明は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子捕集フィルターに
5 用いられるハニカム構造体に関し、特に複数のハニカムセグメントを接合
材を用いて接合一体化したハニカム構造体に関する。

背景技術

従来、自動車の内燃機関、ボイラー等から排出される排ガス中の微粒子
10 を捕集するため、種々のハニカムフィルターが使用されている。

例えば、ディーゼル車の排ガス中に含まれる黒鉛等の粒状粉塵を捕集する
フィルターとしては、D P F (Diesel Particulate Filter) と呼ば
れるセラミックスのハニカム構造体が使用されている。このハニカム構造
体は、多孔質隔壁で囲まれた、複数の排ガスの流通孔であるセルを備えた
15 ハニカムセラミックス構造体を有している。排ガスは、各セル中を通過す
るとともに、その途中で多孔質隔壁を介して隣接するセルへ移動し、その
際に、隔壁の持つフィルター機能により排気ガス中に含まれるスート等の
微粒子が捕集される。さらに、D P F では、隔壁で捕集した微粒子を燃焼
により除去することで、フィルター機能を再生している。

20 一般に、車両用の排気ガスフィルターでは、フィルター中を流れる排気
ガス温度がエンジン始動後、時間とともに上昇し、高温に達するため、耐
熱性が必要とされる。特に上述するD P F の場合は、フィルター機能の再
生の際、燃焼反応により急激な高温化が生じるため、熱衝撃に強いことが
要求される。また、この再生の際、局所的な高温化が生じやすく、熱応力
25 によるクラックがフィルター基体に発生しやすい。

そこで、このような熱応力によるフィルター基体へのクラックの発生を
防止するため、ハニカムフィルターを複数のハニカムセグメントに分割し、

各ハニカムセグメントを接合材を用いて貼り合わせ、一体化したハニカムフィルター構造が採用されている。この構造によれば、各ハニカムセグメントの間に設けた、接合材で形成された接合層が熱応力の緩衝材として働き、クラック発生を抑制できる。

- 5 したがって、このような複数のハニカムセグメントを一体化したハニカム構造体を形成するために使用する接合材には、接合層がフィルター使用時に破壊しないこと、即ち、使用時に生じる熱応力に耐え得る弾性力を有し、かつ高い接合強度を有することが求められる。これらの特性を考慮した接合材としては、無機繊維、無機バインダー、有機バインダーおよび無
- 10 機粒子からなる接合材が知られている（日本特許公報第3121497号）。接合材中に添加された無機繊維が、接合材に弾性力を付与し、ハニカム構造体に発生する熱応力を抑制できる。

- また、長さ1mm～100mmの無機繊維であるセラミックスファイバを10重量%～70重量%含む接合材を使用することで、接合部に高い熱
- 15 伝導率と弾性力が付与することが提案されている（日本特許公開公報2001-162119号）。おり、さらに、無機粒子とセラミックスファイバに代え、炭化珪素ファイバを使用することで接着強度と熱伝導率を改善することが提案されている（日本特許公開公報2002-47070号）。

- 従来、上述するような、無機繊維を添加した接合材を使用する場合にお
- 20 いて、製造工程や完成後のフィルター使用時に発生する熱応力に対し十分に耐え得る弾性力を接合材および接合層に付与するためには、接合材中に添加する無機繊維が長い程、またその含有量が多いほど効果的であると認識されている。

25 発明の開示

 複数のハニカムセグメントを接合一体化したハニカム構造体を作製するには、ハニカムセグメントの外壁面に接合材を塗布し、別のハニカムセ

グメントをその上面または側面に載置し、個々に、あるいは複数個いっしょにまとめて外部より加圧し、隣接し合うハニカムセグメント同士を接合した後、接合材を乾燥硬化させる。

5 上述するように、従来、クラック発生を防止するには、接合材中に含有される無機繊維が長い程、またその含有量が多いほど効果的であると認識されてきた。

しかしながら、本願発明者等の解析検討によれば、接合材に添加する無機繊維が長く、またその含有量が多くなると、上述する接合工程において接合材とその上に載置したハニカムセグメントとの接着性が悪く、接合層
10 によるハニカムセグメント同士の接合力が著しく低下する場合がある。

本発明の目的は、必要な弾性力と高い接合強度を兼ね備えた接合層を有するハニカム構造体とその製造方法を提供することである。

本発明の第1の態様によるハニカム構造体は、隔壁により仕切られ、一軸方向に貫通する複数の流通孔を有する、複数のハニカムセグメントと、
15 隣接するハニカムセグメントを接合する接合層とを有する。さらに、この接合層は、以下の式(1)を満たす酸化物繊維を含む接合材を用いて形成されている。

$$0.5 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 8 \cdots (1)$$

ここで、Lは、酸化物繊維の長軸方向の平均長さ(μm)、

20 Dは、酸化物繊維の比重(g/cm³)、

Wは、酸化物繊維の全接合材に対する含有質量比率(質量%)

上記第1の態様によるハニカム構造体によれば、 $L \times (W/D) / 100$ が0.5以上であるので、酸化物繊維添加により接合材および接合層に必要な弾性力を付与することができる。また、 $L \times (W/D) / 100$ が
25 8以下であるので、長い酸化物繊維が三次元的に絡み合い、接合材中に発生する空隙の量を抑制する。よって、この空隙の存在で加速される脱水速度を抑えることができる。したがって、接合材表面の乾燥に起因する接合

強度の低下を防止できる。

また、本発明の第2の態様によるハニカム構造体は、隔壁により仕切られ、一軸方向に貫通する複数の流通孔を有する、複数のハニカムセグメントと、隣接するハニカムセグメントを接合する接合層とを有する。さらに、この接合層は、以下の関係式(2)を満たす酸化物繊維を含む。

$$0.6 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 11 \dots (2)$$

ここで、Lは、酸化物繊維の長軸方向の平均長さ(μm)、

Dは、酸化物繊維の比重(g/cm^3)、

Wは、酸化物繊維の接合層に対する質量含有率(質量%)。

上記第2の態様によるハニカム構造体によれば、上記関係式(2)を満たす接合層は、上述する関係式(1)を満たす接合材を用いて作製されるものであり、接合層は、良好な応力緩和機能と強い接合強度を発揮する。

なお、接合材および接合層に含有される酸化物繊維の長軸方向の平均長さLは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、長軸方向に垂直な断面における平均直径dは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、酸化物繊維は、 $0.5 \leq [\text{長軸方向に垂直な断面直径}] / [\text{長軸方向の長さ}] \leq 1$ で規定される形状を有する酸化物繊維の質量含有率が50質量%以下であり、酸化物繊維の全接合材に対する含有質量比率Wが $10 \sim 50$ 質量%であることが好ましい。さらには、 $0.5 \leq [\text{長軸方向に垂直な断面直径}] / [\text{長軸方向の長さ}] \leq 1$ で規定される形状を有する酸化物繊維の質量含有率が、10質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であればより好ましい。

なお、接合材は、無機粒子と、コロイド状酸化物とを含んでもよく、また、接合層は、熱伝導率が $0.1 \sim 5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることが好ましい。

さらに、ハニカムセグメントは、炭化珪素もしくは珪素-炭化珪素複

合材料を主成分とすることが好ましい。

本発明の態様によるハニカム構造体の製造方法は、隔壁により仕切られた、一軸方向に貫通する複数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントを形成する工程と、複数のハニカムセグメントを下記式（１）を満たす酸化物繊維を含む接合材を用いて接合する工程とを有する。

$$0.5 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 8 \cdots (1)$$

ここで、 L は、前記酸化物繊維の長軸方向の平均長さ（ μm ）、

D は、前記酸化物繊維の比重（ g/cm^3 ）、

W は、前記酸化物繊維の全接合材に対する質量含有率（質量％）。

上記本発明の製造方法の態様によれば、本発明の第１または第２の態様のハニカム構造体を得ることができる。

図面の簡単な説明

図１Ａは、本発明の実施の形態に係るハニカム構造体の構造を示す斜視図であり、図１Ｂはその断面図である。

図２Ａは、本発明の実施の形態に係るハニカムセグメントの構造を示す斜視図であり、図２Ｂは、その断面図である。

図３Ａ～図３Ｃは、本発明の実施の形態に係る接合工程の手順を示す工程図である。

図４Ａ及び４Ｂは、本発明の実施の形態に係る接合材の効果を説明するための模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態に係るハニカム構造体について説明する。

図１Ａ及び図１Ｂに示すように、本実施の形態に係るハニカム構造体１

0は、複数のハニカムセグメント11を接合層12を介して接合一体化した円筒状のハニカムフィルターである。

5 ハニカムセグメント11は、図2A及び図2Bに示すように、四角柱形状の外形を有しており、多孔質の隔壁15に仕切られた、一軸方向（ここでは、x軸方向）に貫通する流通孔である複数のセルを備えている。また、DPF用途に使用されるハニカム構造体のハニカムセグメント11の両端面部においては、図2Aに示すように、市松模様を呈するよう、開口セルと、目封じ材14で開口部を封じられた封止セルとが上下左右交互に配置される目封じ処理がなされている。一方の端面部における開口セルは他
10 方の端面部では封止セルとなり、その逆に一方の端面部における封止セルは他方の端面部では開口セルとなるよう、目封じ処理が行われている。

15 上述する構造により、各セルを流れる排ガス等の被処理流体は、ハニカム構造体10を通過する過程で、多孔質の隔壁15を介して少なくとも隣接するセルへの移動を余儀なくされ、その際に隔壁15のフィルター作用により流体中に含まれるスート等の粒状物質が捕集される。

20 本発明の実施の形態に係るハニカム構造体10は、上述するように、複数のハニカムセグメント11が接合層12を介して接合一体化されたハニカムフィルターであり、特に、接合層12を形成する接合材に主たる特徴を有するものである。すなわち、本発明の実施の形態に係る接合材は、含有する酸化物繊維の平均繊維長と含有容量比とを最適化することにより、接合工程において生じる接合材表面の乾燥による接合不良を抑制し、接合層12に弾性力の他に、強い接合力を備えさせる効果を奏するものである。

25 以下、本発明の実施の形態に係る接合材について、接合工程を参照して具体的に説明する。図3A～図3Cは、接合材を用いたハニカムセグメントの接合工程の手順を、2つのハニカムセグメントを接合する場合を例にとって示した工程図である。

接合工程では、まず、図 3 A に示すように、一方のハニカムセグメント 1 1 A の接合面となる外壁面に接合層の原料である接合材をコーティングし、例えば約 0.5 mm ~ 3 mm の厚みの接合材コーティング層 1 2 a を形成する。

- 5 この接合材は、無機粒子、無機バインダーの水溶液、および酸化物繊維に水を加えて作製する。さらに必要に応じて粘土や有機バインダー等を加えてもよい。無機粒子は骨材として、無機バインダーは接着材として機能する。

- 無機粒子としては、例えば、炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 (SiN_x)、
10 x)、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、または Fe-Cr-Al 系金属、ニッケル系金属、もしくは金属珪素 (Si)-炭化珪素 (SiC) 複合材等を好適に用いることができる。耐熱性、良好な熱伝導性およびハニ
15 カムセグメント材と同程度の熱膨張率を有するものが好ましく、炭化珪素を使用することが最も好適である。

また、無機バインダーとしては、シリカゾル又はアルミナゾル等の水溶液である酸化物コロイダルゾルを使用できる。

- 酸化物繊維としては、アルミノシリケート、ムライト、シリカ、アル
20 ミナ等のセラミックファイバー等を好適に用いることができる。なお、これらの酸化物繊維は、使用に十分な耐熱性を有するとともに、炭化珪素等の高融点非酸化物繊維に較べて熔融点が低く、繊維状材料の加工が比較的容易であり、材料コストを抑えることができるため実用的である。
次に、図 3 B に示すように、接合材コーティング層 1 2 a の上に、もう
25 一方のハニカムセグメント 1 1 B を載置する。ハニカムセグメント 1 1 B の接合面にも接合材を予めコーティングすることは可能であるが、ハンドリングを容易にするためには、接合材を塗布しない方が好ましい。

両ハニカムセグメント 1 1 A および 1 1 B の位置合わせを行った後、押圧治具等を用いて、接合面に対し垂直方向に、外部より例えば 0.5 ~ 2 kg/cm² の圧力をかける。

この後、例えば約 200℃ の温度で、約 5 時間程度加熱し、接合材コーティング層 1 2 a を乾燥、硬化する。こうして、図 3 C に示すような、
5 接合層 1 2 を介してハニカムセグメント 1 1 A と 1 1 B とが接合一体化されたハニカム構造体を得る。

より多数のハニカムセグメントを接合一体化する場合も、図 3 A ~ 図 3 C と同様な手順をとる。なお、押圧工程は、ハニカムセグメントをひとつつつ積層する度に行ってもよいが、所定数のハニカムセグメントを積層した後、あるいは全ハニカムセグメントを積層した後に、まとめて外部から押圧してもよい。
10

ハニカムセグメント同士の接着は、押圧工程によって生じ、さらに続いて行われる乾燥工程で、接着材の乾燥硬化が進み接合が完成する。なお、この押圧工程時において、接合材コーティング層 1 2 a 表面が乾燥していると、接合材表面とハニカムセグメント 1 1 B との界面における接合力は、著しく低下する。
15

接合材が直接塗布されるハニカムセグメント 1 1 A の外壁面は、多孔質材であるため、極めて吸湿性に富む構造を持つ。従って、接合工程中は、接合材コーティング層 1 2 a からハニカムセグメント 1 1 A の外壁に向けて不可避免的に脱水が進行する。
20

ところで、従来、接合材は、より長い無機繊維をより多く含有する程、弾力性に富み、製造工程における乾燥時のクラック発生の抑制や、実使用時の熱応力の緩和効果が高いとされてきた。

25 しかしながら、本願発明者等の検討によれば、より長い酸化物繊維をより多く含有する従来の接合材を使用した場合は、接合材の接合強度が低下し、従来の接合層とその上に載置されたハニカムセグメントとの界

面で剥離が生じやすくなることが明らかになった。また、その要因は、図 4 B に示すように、接合材コーティング層 1 1 2 a からハニカムセグメント 1 1 A の外壁への脱水速度が早く、押圧工程において接合材コーティング層 1 1 2 a 表面が乾燥するためであることも確認された。

- 5 さらに、本願発明者等はこの接合材の脱水速度と接合材の構造との関係を解析し、より長い酸化物繊維をより多く含有する接合材においては、長い酸化物繊維同士が三次元的に絡みあい多数の空隙が生じていること、またその空隙の存在が接合材中の水の移動を加速し、その結果、脱水速度が加速され、接合材コーティング層 1 1 2 a の表面が短時間のうちに乾燥してしまうため、接合材の十分な接合力を発現させることができないとの知見を得た。

本発明の本実施の形態に係る接合材 1 2 は、上記知見に基づき得られたものであり、以下の関係式 (1) を満たすことを主たる特徴として有するものである。

15
$$0.5 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 8 \dots (1)$$

ここで、L は、酸化物繊維の長軸方向における平均長さ (μm)、

D は、酸化物繊維の比重 (g/cm^3)、

W は、酸化物繊維の全接合材に対する含有質量比率 (質量%) である。

- 20 すなわち、本発明の実施の形態に係る接合材 1 2 は、上述する関係式 (1) を満たし、接合材中の空隙の発生の要因となる酸化物繊維の長軸方向の平均長さ L と、酸化物繊維の容積率に相当する、質量含有率 (W) を比重 (D) で割った値である W/D とを最適化することで、接合材に必要な弾性力を付与するとともに、接合材中での空隙の発生を抑制し、
- 25 図 4 B に示すように、接合工程における脱水速度の加速を抑制し、良好な接合力を提供できるものである。

酸化物繊維に起因する空隙の発生は、酸化物繊維が長い程、その容積

率が高い程生じやすい。そこで、酸化物繊維の平均長さ L のみならず、 W/D の双方を調整し、 $L \times (W/D) / 100 \leq 8$ の関係式を満たす場合において、脱水速度を加速する要因となる接合材中の酸化物繊維の空隙を十分に低減できる。従って、接合工程における過度の脱水の加速を抑制し、接合材表面の乾燥を防止し、良好な接着性を得、実使用時の熱応力に耐え得る高い接合強度を提供できる。

一方、 $0.5 \leq L \times (W/D) / 100$ の関係式を満たすことにより、接合材に必要な弾性力を付与することができるため、製造工程中及び実使用時のクラックの発生等を防止する応力緩和層としての機能を付与することができる。

なお、上記(1)式を満たす条件の接合材を用いて作製された接合層は、ほぼ以下の関係式(2)を満たすものとなる。

$$0.6 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 11 \dots (2)$$

すなわち、上記関係式(2)を満たす接合層を有するハニカム構造体であれば上述する(1)式を満たす接合材を用いた場合に得られる良好な接合強度と応力緩和機能を発揮できる。

なお、好ましくは接合材が次の関係式(3)を満たすことが望ましい。

$$0.7 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 7 \dots (3)$$

さらに、より確実に脱水による接合不良を防止し、実使用時の応力緩和効果を発現させるためには、次の関係式(4)を満たすことが好ましい。

$$1 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 6 \dots (4)$$

上記関係式(1)～(4)において、さらに酸化物繊維の形状に着目すると、接合材および接合層に含有される酸化物繊維は、平均断面直径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、平均長さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが望ましい。なお、ここで平均断面直径とは、酸化物繊維の長軸方向に対し、垂直な方向の断面直径の平均径をいう。また、平均長さとは、酸化物繊維の長軸方向の長さの平均をいう。

酸化物繊維の平均断面直径が $1\ \mu\text{m}$ より小さいと、接合材乾燥時の収縮が大きくクラックが発生するとともに弾性力を付与出来ない。一方、酸化物繊維の平均断面直径が $20\ \mu\text{m}$ より大きいと、接合材の厚みに与える影響が大きいため、接合材をハニカムセグメントの外壁面上に均一に塗布することが困難になる。

また、酸化物繊維の平均長さが $10\ \mu\text{m}$ より小さいと接合材乾燥時の収縮が大きく、クラックが発生しやすくなるとともに弾性力を付与出来ない。一方、平均長さが $100\ \mu\text{m}$ より大きいと塗布可能なペーストを得る為に大量の水を必要とする。大量の水の使用は、接合材乾燥時の収縮が大きく、クラックの発生を誘発する。

酸化物繊維の平均断面直径は $3\sim 15\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。また、酸化物繊維の平均長さは、 $10\sim 80\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

ところで、本実施の形態において、接合材および接合層に含有される酸化物繊維には、一軸方向に長い形状を有する文字通りの繊維状のものほかに、酸化物繊維の製造工程において、生じる繊維状になりきれなかった略球状あるいは不定形のショットと呼ばれる粗大粒子も含む。接合材および接合層に弾性力を付与するものは、長軸形状を有する酸化物繊維に限られ、いっしょに含有されるショットは、接合材の応力緩和あるいは接合力の強化といった点に対し、ほとんどプラスの寄与をせず、接合工程において、局所的に脱水を阻害し、脱水状態の不均衡を招き、接合材の乾燥時にクラック発生の原因になることも危惧される。

したがって、これらのショットの存在により危惧される不都合を防止するためには、 $0.5 \leq [\text{長軸方向に垂直な断面直径}] / [\text{長軸方向の長さ}] \leq 1$ の関係式を満たす形状の粗大粒子の含有率が 50 質量%以下である酸化物繊維原料を使用することが望ましい。なお、略球状の粗大

粒子においては長軸方向は、任意の一方向であってよい。

- より確実にショットの影響を取り除くためには、 $0.5 \leq [\text{長軸方向に垂直な断面直径}] / [\text{長軸方向の長さ}] \leq 1$ の関係式を満たす形状の粗大粒子の含有率が 10 質量%以下、より好ましくは、3 質量%以下である酸化物繊維原料を使用することが望ましい。

なお、酸化物繊維中のショットの含有量を下げるためには、例えば製造後の酸化物繊維を篩にかけ、分級処理を行うことで粗大粒子を取り除く方法等を採用することができる。

- 酸化物繊維は接合材中に 10～50 質量%含まれることが必要であり、15～45 質量%含まれることがより好ましく、20～40 質量%含まれることが最も好ましい。含有量が 10 質量%より少ないと、接合材乾燥時の収縮が大きくクラックが発生するとともに弾性力を付与出来ない。一方、50 質量%より多いと熱伝導率が低下するからである。

- また、接合材で形成された接合層 12 の熱伝導率は、 $0.1 \sim 5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることがより好ましい。熱伝導率が $0.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ より小さいとハニカムセグメント間の熱伝達を阻害しハニカム構造体内の温度を不均一にするため好ましくなく、熱伝導率が $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ より大きいものは接合強度が低下するおそれがあるとともに、製造上困難だからである。

- このような接合層 12 の熱伝導率の調整は、例えば次のような方法で行う。接合層 12 の熱伝導率を上げるには、接合材中の無機粒子、特に好ましくは炭化珪素の含有率を大きくすることが有効である。一方、接合層 12 の熱伝導率を下げるには、接合材中の酸化物繊維や無機バインダーの含有率を大きくすることが有効である。

- また、接合層 12 の熱膨張率としては、熱衝撃などでクラックが生ずるのを防ぐため、ハニカムセグメントと近い熱膨張率を有していることが望ましく、また、温度の不均一化による熱応力の発生を防止するため

には、熱膨張率が比較的低いことが好ましい。このような観点から、接合層の熱膨張率は、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、 $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲であることが更に好ましく、 $2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲であることが最も好ましい。

5 このような接合層 1 2 の熱膨張係数の調整は、例えば次のような方法で行う。

接合層 1 2 の熱膨張係数を上げるには、接合材中の無機粒子、特に好ましくは炭化珪素の含有率を大きくすることが有効である。一方、接合層 1 2 の熱膨張係数を下げるには、接合材中の酸化物繊維や無機バインダーの含有率を大きくすることが有効である。

以下、本発明の実施の形態に係るハニカム構造体の接合層以外の構造について説明する。

ハニカム構造体の断面形状は、特に制限はなく、図 1 B に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、正多角形状およびそれ以外の異形状等種々の形態を採ることができる。

ハニカム構造体を構成する多数のハニカムセグメントの主成分は、強度、耐熱性の観点から、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素—コージェライト系複合材、珪素—炭化珪素系複合材、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe—Cr—Al 系金属からなる群から選択される 1 種、もしくは複数種を組み合わせた材料を使用することが好ましい。

また、ハニカムセグメントの熱伝導率としては $10 \sim 60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ が好ましく、 $15 \sim 55 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることが最も好ましい。このような観点からは、炭化珪素または珪素—炭化珪素複合材料が特に適している。

ハニカムセグメントのセル密度、すなわち単位断面積あたりの流通孔の数に特に制限はないが、セル密度が小さ過ぎると、フィルターとして

の有効な幾何学的表面積 (G S A) が不足し、強度も低下する。また、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる際の圧力損失が大きくなる。従って、セル密度は、好ましくは 6 ~ 2 0 0 0 セル/平方インチ (0. 9 ~ 3 1 1 セル/ c m²)、さらに好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 セル/平方

5 インチ (7. 8 ~ 1 5 5 セル/ c m²)、最も好ましくは 1 0 0 ~ 4 0 0 セル/平方インチ (1 5. 5 ~ 6 2. 0 セル/ c m²) とする。また、セル形状、すなわちセルの開口部断面形状には、特に制限はないが、作製容易な、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状等を使用することが好ましい。

- 10 ハニカムセグメントの隔壁は、フィルター機能を果たす多孔質体であることが好ましい。隔壁の厚さに特に制限はなく、隔壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁が薄すぎるとフィルターとしての強度が不足し好ましくない。従って、隔壁の厚さは、3 0 ~ 2 0 0 0 μ m、好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 0 μ m、
- 15 より好ましくは 5 0 ~ 5 0 0 μ m とする。

- さらに、ハニカムセグメントの大きさに特に制限はないが、大きすぎると、ひとつのハニカム構造体を構成するハニカムセグメント数が少なくなり、セグメント化したことによる熱応力の緩和効果が得られず、破損の問題が生じやすくなる。また、小さすぎるとハニカムセグメントの
- 20 製造や接合に伴う工程数が増え、製造上の負担が増大する。したがって、ハニカムセグメントの断面積は、9 0 0 ~ 1 0 0 0 0 m m²、好ましくは 9 0 0 ~ 5 0 0 0 m m²、さらに好ましくは 9 0 0 ~ 3 6 0 0 m m² とする。

- ハニカムセグメントの形状は、特に限定はなく、製造工程のやり易さ
- 25 から、正多角柱状、例えば図 2 A に示すような四角柱状形状とすることが好ましい。

また、本実施の形態に係るハニカム構造体を D P F として使用する場

合は、図2Aに示すように、ハニカム構造体の端面において、市松模様を呈するように、隣接するセルが互いに反対の端面で封止されるように目封じを行うことが好ましい。セルを封じる目封じ材としては、セラミックス材料等を使用することができる。

5 さらに、本実施の形態に係るハニカム構造体を内燃機関もしくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、または液体燃料もしくは気体燃料の改質に用いる場合は、各セルの内壁表面に、触媒を担持させることが好ましい。この触媒としては、例えば三元触媒として使用されるPt、Pd、Rh等の貴金属等を使用できる。

10 次に、本実施の形態に係るハニカム構造体の製造方法について説明する。なお、接合工程についてはすでに説明しているので、その部分についての説明は簡略化する。

まず、ハニカムセグメントを作製する。具体的には、ハニカムセグメントの主成分である、コーージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素—コーージェライト系複合材、珪素—炭化珪素系複合材、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、およびFe—Cr—Al系金属等の原料となる粉末に、メチルセル
15 ロースおよびヒドロキシプロキシメチルセルロースを添加し、さらに界面活性剤及び水を添加し、可塑性の坏土を作製する。この坏土を押出成形することにより、一軸方向に貫通する多数のセルを備えたハニカムセ
20 グメントの成形体を作製する。押出成形には、プランジャ型の押出機や二軸スクリー型の連続押出機などを用いることができる。二軸スクリー型の連続押出機を用いると、坏土化工程と成形工程を連続的に行うことができる。

25 ハニカムセグメントの成形体を、例えばマイクロ波あるいは熱風を用いて乾燥する。その後、ハニカムセグメントをDPFとして使用する場合には、図2Aに示すように、端面が市松模様を呈するように、隣接す

るセルが互いに反対の端面で封止されるように目封じを行う。この目封じ処理は、目封じをしないセルの開口部端面のみを選択的にマスキングし、スラリー状の目封じ材をハニカムセグメント端面に塗布することで行う。

- 5 この後、ハニカムセグメント成形体の焼成を行う。焼成温度や焼成雰囲気および焼成時間については、使用する原料により適宜変更する。例えば、炭化珪素（S i C）粉末と金属珪素（S i）粉末とをハニカムセグメントの主成分原料として使用した場合は、大気又はN₂雰囲気中で加熱し、脱脂を行った後、A r 雰囲気中、約1 4 0 0℃～1 8 0 0℃で
- 10 焼成を行い、S i C結晶粒子がS iで結合した多孔質の隔壁を持つハニカムセグメントを得る。

続いて、上述した本実施の形態に係る接合材を用いて、図3 A～図3 Cに示す手順で、複数のハニカムセグメントを接合一体化する。

- さらに、接合一体化させた複数のハニカムセグメントの積層体の外周を切削し、所定の断面形状になるよう、加工する。加工後、外周縁にセラミックス粒子を含むコーティング材を塗布し、外壁を形成する。なお、このコーティング材は、炭化珪素等のセラミックス粒子と、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、セラミックス繊維、さらに無機バインダーおよび有機バインダーを含むものであることが好ましい。コーティング材の塗布後、乾燥および加熱を行えば、本発明の実施の形態に係るハニカム構造体を得ることができる。
- 15
- 20

なお、必要に応じ、このハニカム構造体に触媒スラリーをコーティングし、乾燥、焼成することにより、触媒を担持させてもよい。

25

実施例

以下、本発明のハニカム構造体の実施例について説明する。

<ハニカムセグメントの作製>

ハニカムセグメント原料として、SiC粉末及び金属Si粉末を80 : 20の質量割合で混合し、これに造孔材として澱粉、発泡樹脂を加え、更にメチルセルローズ及びヒドロキシプロポキシルメチルセルローズ、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坯土を作製した。この坯土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁の厚さが $310\mu\text{m}$ 、セル密度が約 $46.5\text{セル}/\text{cm}^2$ ($300\text{セル}/\text{平方インチ}$)、断面が一辺 35mm の正四角形、長さが 152mm のハニカムセグメント成形体を得た。

このハニカムセグメント成形体を、端面が市松模様状を呈するように、流通孔（セル）の両端面を目封じした。すなわち、隣接するセルが、互いに反対側の端部で封じられるように目封じを行った。目封じ材としては、ハニカムセグメント原料と同様な材料を用いた。流通孔（セル）の両端面を目封じし、乾燥させた後、大気雰囲気中約 400°C で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中で約 1450°C で焼成して、SiC結晶粒子をSiで結合させた、多孔質構造を有するハニカムセグメントを得た。

15 <接合材の調製>

無機粒子としてSiC粉末、酸化物繊維としてアルミノシリケート繊維（比重 $D = 2.73\text{ g}/\text{cm}^3$ ）、無機バインダーとしてシリカゲル40質量%水溶液および粘土を混合したものにさらに水を加えて、ミキサーにより30分間混練を行い、ペースト状の接合材を作製した。具体的には、表1に示す条件で、9種類の組成比の異なる接合材（接合材1～9）を作製した。

（実施例1）

ハニカムセグメントの外壁面に、厚み約 1mm となるように接合材1をコーティングし、その上に別のハニカムセグメントを載置する工程を繰り返し、16個のハニカムセグメントからなるハニカムセグメント積層体を作製し、外部より圧力を加え、全体を一体に接合させた後、 200°C 、5時間乾燥して、外周を円筒状に切削後、コーティング材を塗布し、実施例

1 のハニカム構造体を得た。

作製したハニカム構造体を切断して接合層部分を光学顕微鏡で観察し、接合部でのクラックの発生の有無を評価した。また作製したハニカム構造体から、所定の強度試験用サンプルを切り出し、J I S R 1 6 0 1 に従って3点曲げ接合強度の測定を行った。結果を表2に示す。実施例1のハニカム構造体においては、クラックの発生がなく、極めて良好な接合強度を得ることができた。

(実施例2～4および比較例1～4)

実施例1と同様な手順で、それぞれ接合材2～5を用いて実施例2～4のハニカム構造体を作製した。また、実施例1と同様な手順で、接合材6～9を用いて比較例1～4のハニカム構造体を作製した。各実施例および比較例のハニカム構造体の接合層でのクラック発生の有無および接合強度を表2に示した。

<結果>

表2の結果から分かるように、接合材中の酸化物繊維であるアルミノシリケート繊維の組成において、「 $L \times (W/D) / 100$ 」の値が0.5未満である接合材6と接合材8を用いた比較例1および比較例3の場合は、接合層にクラックが発生し、接合層が十分な弾性力を発揮できず、製造工程で発生する応力を緩和できなかったものと考えられる。

また、「 $L \times (W/D) / 100$ 」の値が8を越える、接合材7および接合材9を使用した比較例2および比較例4の場合は、接合強度が極端に悪く、接合層と接合層の上に載置されたハニカムセグメントの外壁面で剥がれが生じた。この傾向は、接合材表面の乾燥に起因する接合強度劣化の様子を示していた。

一方、「 $L \times (W/D) / 100$ 」の値が0.5以上8以下の条件を満たす接合材1～5を用いた実施例1～5においては、クラックの発生は見られず、接合強度も良好であった。

表1

接合材 No.	アルミシリケート(酸 化物繊維) 平均長さ L[μ m]	アルミシリケート(酸 化物繊維) 平均断面直径 d[μ m]	アルミシリケート(酸 化物繊維)中の ショット 含有率 [質量%]	接合材中の アルミシリケート繊維 含有率 W[質量%]	L × (W/D) /100	接合材中の SiC 粉末 含有率 [質量%]	接合材中の シリカゲル 含有率 [質量%]	接合材中の 粘土 含有率 [質量%]	接合材中の 水 含有率 [質量%]
1	50	5	1	25	4.6	42	22	1	10
2	90	17	1	22	7.3	42	22	1	13
3	20	2	1	14	1.0	49	24	1	12
4	50	5	7	25	4.6	42	22	1	10
5	50	5	25	25	4.6	42	23	1	9
6	20	2	1	4	0.29	57	29	1	9
7	80	17	1	30	8.8	36	18	1	15
8	7	1	1	10	0.26	51	25	1	13
9	150	25	1	19	10.4	45	15	1	20

表 2

	使用した 接合材 No.	接合層外観	接合強度 [MPa]
実施例 1	1	クラック無し	3.5
実施例 2	2	クラック無し	2.7
実施例 3	3	クラック無し	2.6
実施例 4	4	クラック無し	3.2
実施例 5	5	クラック無し	2.4
比較例 1	6	クラック有り	——
比較例 2	7	クラック無し	0.5
比較例 3	8	クラック有り	——
比較例 4	9	クラック無し	0.3

以上、実施の形態および実施例に沿って本発明のハニカム構造体について説明したが、本発明は、これらの実施の形態および実施例の記載に限定
5 されるものでなく、種々の改良および変更が可能なことは当業者には明らかである。

本発明のハニカム構造体によれば、クラック発生を防止する弾性力を有するとともに、酸化物繊維に起因する空隙の発生を抑制し、接合材表面の乾燥による接合不良を防止できるため、良好な接合強度を有するハニカム構造体
10 を提供できる。

請求の範囲

1. 隔壁により仕切られた、一軸方向に貫通する複数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントと、

5 隣接しあう各前記ハニカムセグメント間に存在し、前記複数のハニカムセグメントを接合する接合層とを有し、

前記接合層は、下記式(1)を満たす酸化物繊維を含む接合材を用いて形成されているハニカム構造体、

$$0.5 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 8 \dots (1)$$

10 ここで、
Lは、前記酸化物繊維の長軸方向の平均長さ(μm)、
Dは、前記酸化物繊維の比重(g/cm^3)、
Wは、前記酸化物繊維の全接合材に対する質量含有率(質量%)。

15 2. 隔壁により仕切られた、一軸方向に貫通する複数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントと、

隣接しあう各前記ハニカムセグメント間に存在し、前記複数のハニカムセグメントを接合する接合層とを有し、

前記接合層は、下記式(2)を満たす酸化物繊維を含むハニカム構造体、

$$0.6 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 11 \dots (2)$$

ここで、
Lは、前記酸化物繊維の長軸方向の平均長さ(μm)、
Dは、前記酸化物繊維の比重(g/cm^3)、
Wは、前記酸化物繊維の接合層に対する質量含有率(質

25 量%)。

3. 前記酸化物繊維の長軸方向の平均長さLは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であ

り、前記長軸方向に垂直な断面における平均直径 d が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 1 または 2 に記載のハニカム構造体。

4. 前記酸化物繊維は、 $0.5 \leq [\text{長軸方向に垂直な断面直径}] / [\text{長軸方向の長さ}] \leq 1$ で規定される形状を有する酸化物繊維の質量含有率が 50 質量%以下であり、前記 W が $10 \sim 50$ 質量%である請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

5. 前記酸化物繊維中の、 $0.5 \leq [\text{長軸方向に垂直な断面直径}] / [\text{長軸方向の長さ}] \leq 1$ で規定される形状を有する酸化物繊維の質量含有率が、10 質量%以下である請求項 4 に記載のハニカム構造体。

6. 前記接合材は、無機粒子と、コロイド状酸化物とを含む請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

7. 前記接合層は、熱伝導率が $0.1 \sim 5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

8. 前記ハニカムセグメントは、炭化珪素、または珪素－炭化珪素複合材料を主成分とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

9. 隔壁により仕切られた、一軸方向に貫通する複数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントを形成する工程と、

前記複数のハニカムセグメントを下記式 (1) を満たす酸化物繊維を含む接合材を用いて接合する工程とを有するハニカム構造体の製造方法、

$$0.5 \leq L \times (W/D) / 100 \leq 8 \dots (1)$$

ここで、 L は、前記酸化物繊維の長軸方向の平均長さ (μm)、

Dは、前記酸化物繊維の比重 (g / cm^3) 、
Wは、前記酸化物繊維の全接合材に対する質量含有率
(質量%) 。

1/4

FIG.1A

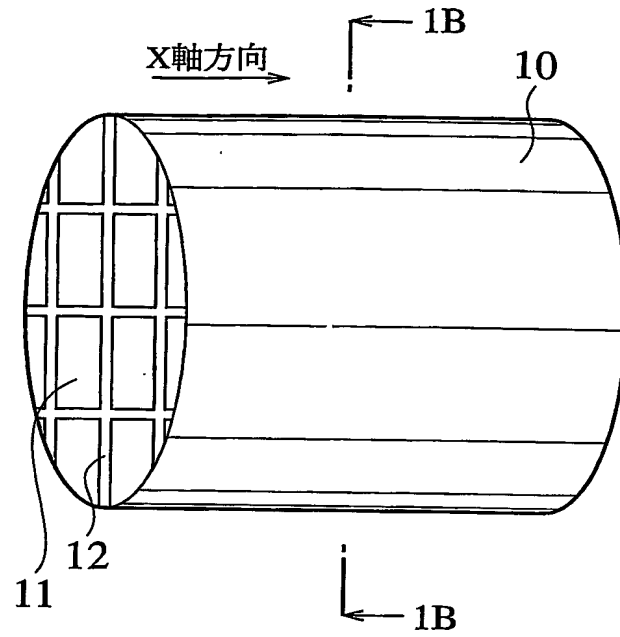
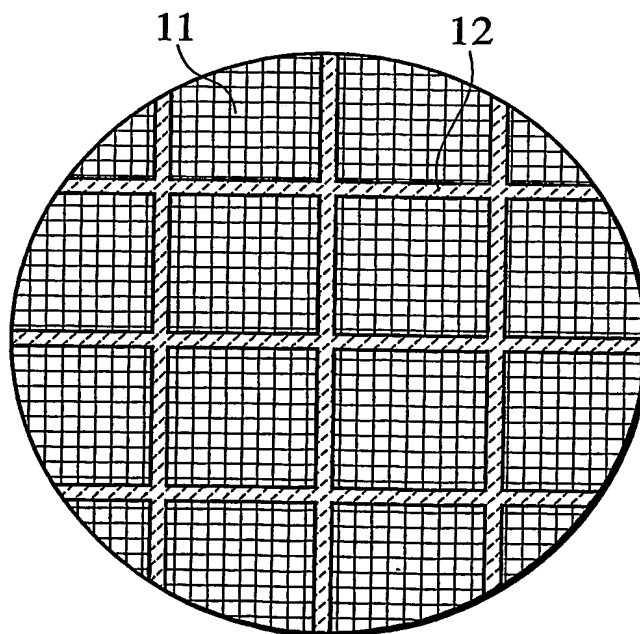


FIG.1B



2/4

FIG.2A

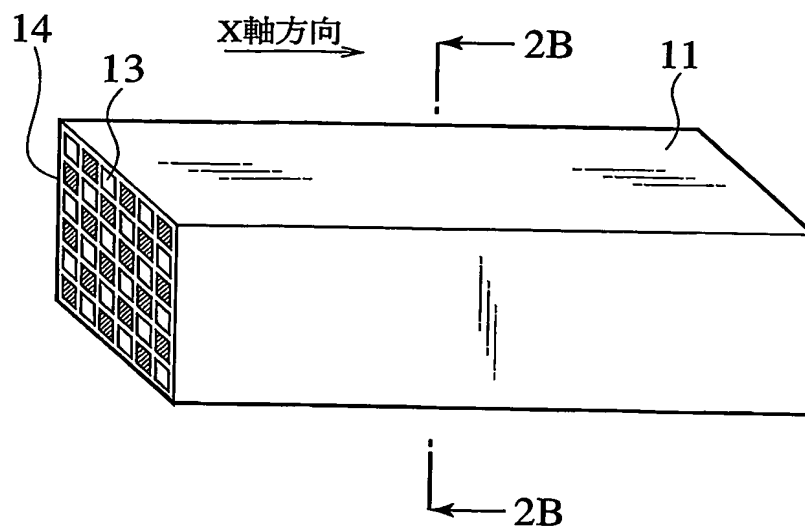
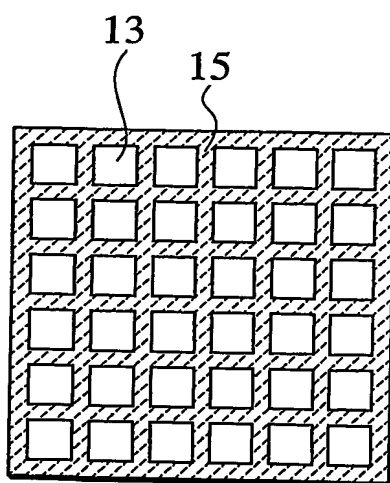


FIG.2B



3/4

FIG.3A

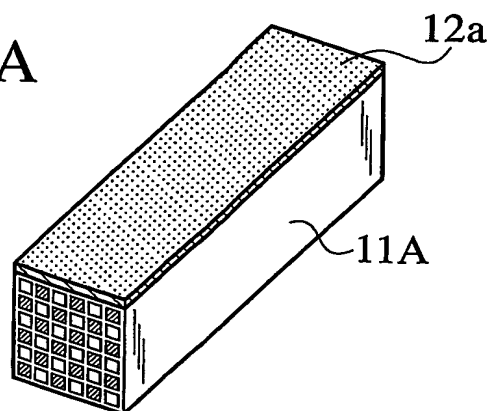


FIG.3B

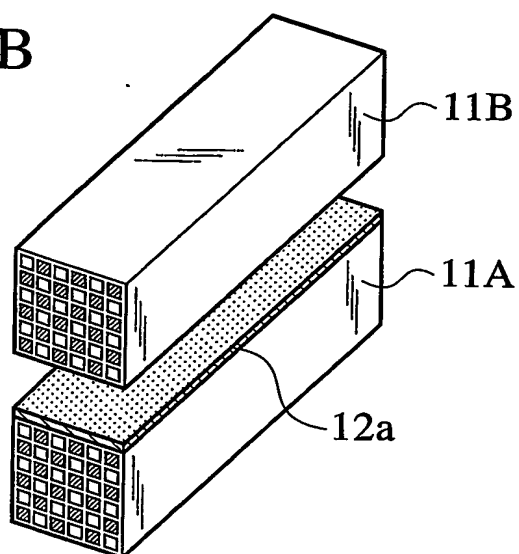


FIG.3C

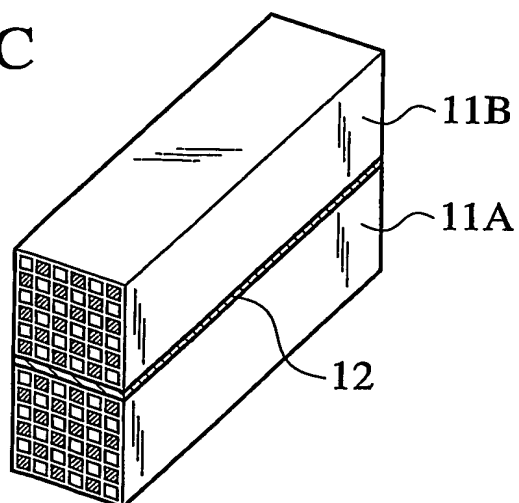


FIG.4A

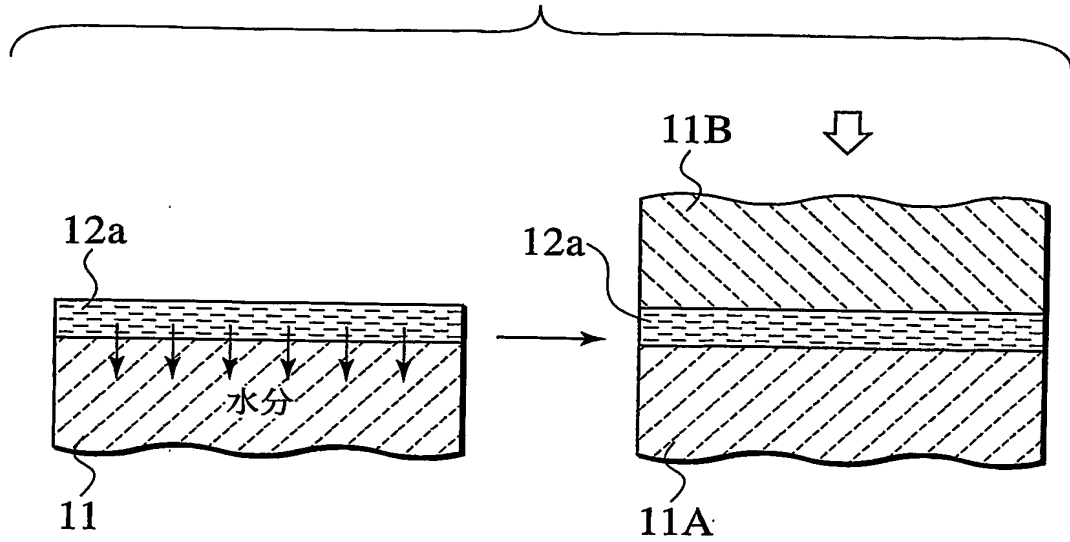
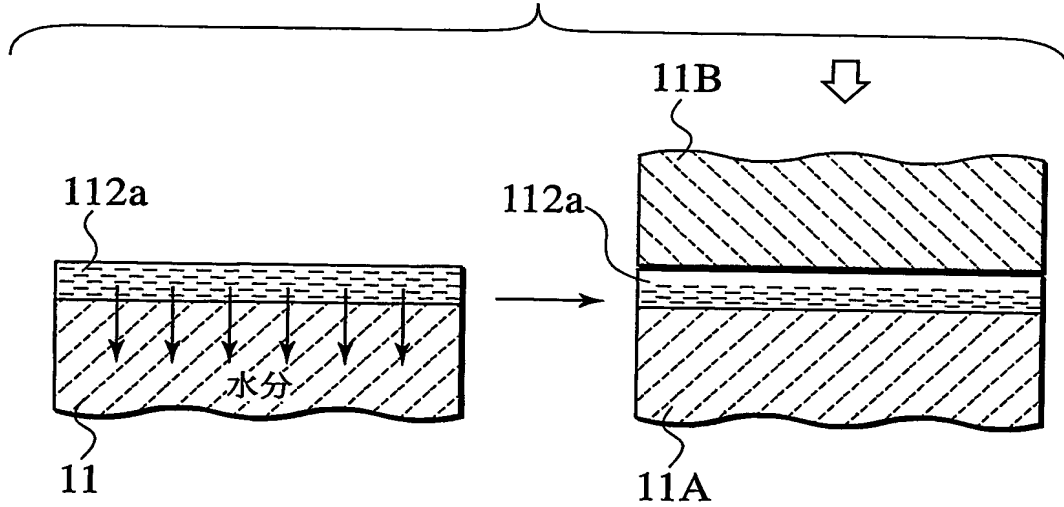


FIG.4B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D53/86, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-085922 A (Ibiden Co., Ltd.), 26 March, 2002 (26.03.02), Par. Nos. [0018], [0050] to [0054], [0064] to [0076] (Family: none)	1-9
A	JP 2002-273137 A (Ibiden Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Claims; Par. Nos. [0063] to [0065] (Family: none)	1-9
P, A	WO 03/044338 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Page 18 to 19 &JP 2003-155908 A Par. Nos. [0055] to [0056]	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2004 (08.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D53/86, B01J35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-085922 A (イビデン株式会社) 2002.03.26, [0018], [0050] - [0054], [0064] - [0076] (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2002-273137 A (イビデン株式会社) 2002.09.24, 特許請求の範囲, [0063] - [0065] (ファミリーなし)	1-9
PA	WO 03/044338 A1 (日本碍子株式会社) 2003.05.30, 第18-19頁	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.03.2004

国際調査報告の発送日

30.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 村守 宏文

4 T 9729

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP 2003-155908 A, [0055] - [0056]	